BEITRÄGE ZUR FRAGE DER KONSTITUTION DES CHINOPHTALONS UND ISOCHINOPHTALONS.

VON DER

KGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE

DISSERTATION.

VORGELEGT VON

KARL HOFMANN

AUS FÜRTH, MITTELFRANKEN.

REFERENT:
PROF. DR. GUSTAV SCHULTZ.

KORREFERENT:
PROF. DR. WILHELM MUTHMANN.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 3. AUGUST 1903.

MÜNCHEN 1903

BUCHDRUCKEREI VAL. HÖFLING, LÄMMERSTRASSE 1.

BEITRÄGE ZUR FRAGE DER KONSTITUTION DES CHINOPHTALONS UND ISOCHINOPHTALONS.

VON DER

KGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE

DISSERTATION.

VORGELEGT VON

KARL HOFMANN

AUS FÜRTH, MITTELFRANKEN.

REFERENT:
PROF. DR. GUSTAV SCHULTZ.

KORREFERENT:
PROF. DR. WILHELM MUTHMANN.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 3. AUGUST 1903.

MÜNCHEN 1903

BUCHDRUCKEREI VAL. HÖFLING, LÄMMERSTRASSE 1.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0081

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Schultz sage ich für seine durch wertvolle Ratschläge gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Desgleichen bitte ich Herrn Privatdozenten Dr. Alexander Eibner für das grofse Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für die in so reichem Mafse gewährte liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben auch an dieser Stelle meinen herzlichsten tiefgefühlten Dank entgegennehmen zu wollen.

Einleitung.

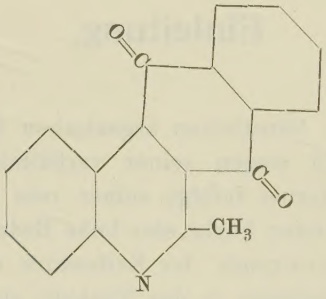
Unter den künstlichen organischen Farbstoffen hat das *Chinolingelb* wegen seiner verhältnismäfsig hohen Lichtechtheit, ferner infolge seiner rein gelben von jedem Rotstich freien Farbe eine hohe Bedeutung erlangt. Es ist das Natriumsalz der Sulfosäure des Chinophtalons, welches letztere in der Technik als *„Chinolingelb spritlöslich"* bezeichnet wird. Das Chinolingelb färbt Seide und Wolle im sauren Bade an.

Das „Chinophtalon" wurde zum ersten Male von E. Jacobsen und C. L. Reimer[1]) und fast gleichzeitig auch von M. C. Traub[2]) dargestellt. Die beiden ersten Autoren stellten es durch Zusammenschmelzen von Steinkohlenteer-Chinolin und Phtalsäureanhydrid mit Chlorzink dar. Letzterer verwendete angeblich ein aus Cinchonin erhaltenes Chinolin. Die Untersuchungen zur Erforschung der Konstitution dieses Farbstoffes ergaben zunächst, dafs er mit den Phtaleïnen nichts gemeinsam hat, da er aus gleichen Molekülen der Ausgangsmaterialien minus Wasser entsteht. Jacobsen und Reimer nahmen zuerst an, dafs zwei Kern-Wasser-

1) D. R.-P. Nr. 23 188 vom 4. November 1882; D. R.-P. Nr. 25 144 vom 18. April 1883; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 297, 1082 (1883).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 297, 878, 1082 (1883).

stoffatome im Chinolin mit einem Sauerstoffatome des Phtalsäureanhydrides reagiert hätten, und stützten diese Annahme darauf, dafs sie später ein analoges Kondensationsprodukt des Rohpyridins mit Phtalsäureanhydrid, das *„Pyrophtalon“* [1]) fanden. Die erste für das Chinophtalon aufgestellte Formel war demnach folgende [2]):



Nachdem aber beide Forscher später gefunden hatten, dafs das Pyrophtalon dem im Rohpyridin vorkommenden Picolin (Methylpyridin) seine Existenz verdankt, nahmen sie schliefslich an, dafs nur *methylierte* Pyridine und im Pyridinkern methylierte Chinoline die *„Phtalonreaktion“* geben, und aufserdem, dafs bei derselben nicht Kernwasserstoffe, sondern das Methyl mit dem Phtalsäureanhydrid reagiere. Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde zunächst von G. Schultz [3]) bewiesen durch die Aufspaltung des Chinophtalons mittels Kalk und später durch Jacobsen und Reimer, die es mit konzentrierter Salzsäure zerlegten. Es wurde in beiden Fällen neben Phtalsäurehydrat noch Chinaldin (α-Methylchinolin) erhalten, eine Base, welche inzwischen

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2602 (1883).
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1085 (1883).
3) Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. G. Schultz.

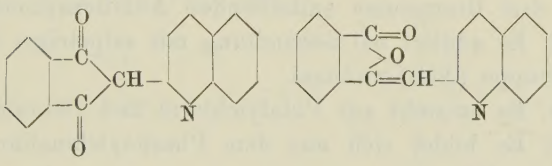
auf synthetischem Wege von Döbner und v. Miller[1]) erhalten worden war.

Nachdem hierauf auch Jacobsen und Reimer bei der Oxydation des Chinophtalons die Chinaldinsäure, das Oxydationsprodukt des Chinaldins gefunden hatten, war es bewiesen, dafs die α-methylierten Chinoline und auch Pyridine mit sauerstoffhaltigen Verbindungen zu reagieren vermögen.

Als Wallach und Wüsten[2]) aus Chinaldin und Benzaldehyd ein Anhydroprodukt des Benzylidenchinaldins erhalten hatten, das eine Äthylenbindung enthält, indem es Brom addiert und später die Reaktionsfähigkeit solcher methylierter Chinoline etc. mit Aldehyden als eine allgemeine Reaktion derselben erkannt worden war, dürfte es als bewiesen gelten, dafs das Chinaldin bei der Bildung von Chinophtalon nur mit seiner Methylgruppe reagiert haben konnte.

Nun kann aber das Methyl des Chinaldins in zweierlei Weise mit Phtalsäureanhydrid reagieren; einmal, indem es sich mit einem Karbonylsauerstoff, das andremal, indem es sich mit dem Laktonsauerstoff desselben anhydrifiziert. Hiernach erhält man für das Chinophtalon zwei Konstitutionsformeln, die auch tatsächlich aufgestellt wurden:

I. II.

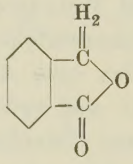


1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2472 (1883); vgl. auch G. Schultz, Darstellung des Chinaldins im Grofsen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2600 (1883).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2007 (1883).

Die erste Formel hatten schon Jacobsen und Reimer angenommen; die zweite wurde durch G. Schultz und P. Julius[1]) vertreten.

Zur Stütze der letzteren diente u. a. eine Beobachtung von S. Gabriel[2]), wonach das Chinophtalon ein *farbloses Bromadditionsprodukt* zu liefern schien. Nach der zweiten Formel kann das Chinophtalon als ein Derivat des Phtalides



betrachtet werden und wurde daher als Chinaldylenphtalid bezeichnet.

Im Jahre 1900 begannen A. Eibner und O. Lange auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. W. v. Miller die Untersuchung des Chinophtalons und Chinophtalins auf ihre Konstitution und kamen auf Grund derselben zu dem Schlusse, dafs dem Chinophtalon die asymmetrische Konstitution zukomme.[3])

Die Beweise, welche sie für diese Annahme erbrachten, waren folgende:

1. Das Chinophtalon addiert Brom unter Bildung eines drei Bromatome enthaltenden Additionsproduktes.

2. Es addiert bei Behandlung mit salpetriger Säure die Gruppe (NO_2) zweimal.

3. Es entsteht aus Phtalylchlorid und Chinaldin.

4. Es bildet sich aus dem Phtalidylchinaldin von R. Nencki.

---

1) Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe von P. Julius und G. Schultz. I. Auflage.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3230 (1891).

3) Ann. d. Chem. **315**, 303 (1901).

5. Aus Chinaldin und Phtalsäureanhydrid entsteht in erster Phase ein alkinartiges Additionsprodukt.

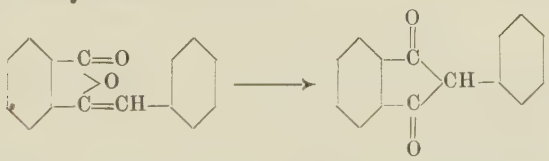
6. Es gibt zwei isomere Ammoniakderivate des Chinophtalons, die beiden Chinophtaline.

Letzterer Beweis schien der stärkste zugunsten der asymmetrischen Struktur des Chinophtalons zu sein, denn ein symmetrisches Chinophtalon kann tatsächlich nicht zwei isomere Ammoniakderivate liefern.

Im Sommer 1901 fand jedoch A. Eibner[1]) ein Isomeres des bekannten Chinophtalons und diese Entdeckung gab Veranlassung, die Frage der Konstitution des Chinophtalons erneut in Angriff zu nehmen. In Gemeinschaft mit H. Merkel[2]) studierte A. Eibner die Eigenschaften dieses Körpers genauer, nahm dann auch die Untersuchung der Bromderivate des Chinophtalons[3]) wieder auf und brachte neue Tatsachen zutage. Endlich fanden A. Eibner und Merkel, dafs das Isochinophtalon das labile der beiden Isomeren ist und leicht in Chinophtalon übergeht.

S. Gabriel[4]) fand eine Reaktion, bei welcher Phtalidderivate in solche des Indandions oder Diketohydrindens übergehen. Das Mittel hiezu sind die Alkoholate.

Versetzt man z. B. Benzalphtalid mit Natriumalkoholat, so geht es momentan in das rote Natriumsalz des β-Phenylindandions über:



1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2311 (1901).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2297 (1902).

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1656 (1902); H. Merkel, Inaug.-Dissertation, München 1902.

4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 951, 2576 (1893).

Genau die analoge Reaktion gibt das Isochinophtalon mit Alkoholaten. Es geht hiebei in das rote Alkalisalz des Chinophtalons über, aus dem letzteres leicht in freiem Zustande zu erhalten ist. Es ist demnach mehr als wahrscheinlich, dafs das Chinophtalon die symmetrische, das Isochinophtalon die asymmetrische Struktur besitzt.

Ich machte es mir zur Aufgabe, den neuen Entdeckungen entsprechend, die Frage der Konstitution des Chinophtalons und Isochinophtalons weiter zu verfolgen, und zwar legte ich das Hauptgewicht auf die Ermittelung der Konstitution des Isochinophtalons. Anhangsweise beschäftigte ich mich mit der Frage der Konstitution des aus Phtalimid erhältlichen β-Chinophtalins.

I. Teil.

Zur Konstitution des Chinophtalons.

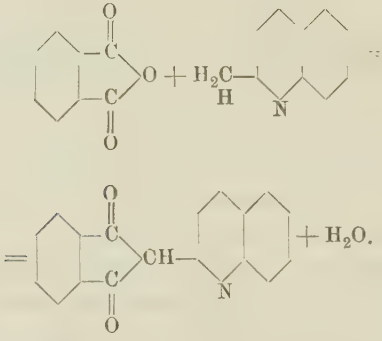
Nachdem, wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, die symmetrische Konstitution des Chinophtalons auf indirektem Wege durch Umwandlung des Isochinophtalons in ersteres höchst wahrscheinlich gemacht worden war, erschien es zunächst als wünschenswert, auch direkte Beweise für die Zusammensetzung des Chinophtalons zu erhalten. Als symmetrisches Derivat des Phtalsäureanhydrides, als Diketohydrinden- oder Indandion-Abkömmling sollte das Chinophtalon ausgesprochene Ketonreaktionen zeigen. Das Indandion gibt bekanntlich ein Dioxim und Diphenylhydrazon. Es war mir interessant zu untersuchen, ob das Chinophtalon analoge Derivate zu liefern imstande sei.

Im folgenden beschreibe ich zunächst die Darstellung des Chinophtalons als Ausgangsmaterial, dann eine verbesserte Darstellung des Anilchinophtalons von A. Eibner und O. Lange, das mir als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Phenylhydrazons diente, sodann letzteres selbst und endlich Versuche zwecks Darstellung eines Hydroxylaminderivates des Chinophtalons bezw. Anilchinophtalons, sowie solche über Einführung von Alkylen in das Chinophtalon.

1. Darstellung des Chinophtalons.

Als gute Laboratoriumsmethode hat sich folgende Art der Darstellung erwiesen, die verhältnismäfsig rasch zu einem reinen Chinophtalon, wenn auch nicht in der absolut erreichbaren Ausbeute führt. Man erhitzt gleiche Gewichtsmengen der Materialien in einem mit Steigerohr versehenen Erlenmeyerkolben auf dem Sandbade oder besser auf einer Asbestplatte. Bei beginnendem Wasseraustritt heizt man vorsichtig mit verkleinerter Flamme unter öfterem Umschütteln weiter, bis an den Wänden des Kolbens Kristallisation eintritt. Die Reaktion ist dann der Hauptsache nach beendet und erfolgt dies bei Anwendung kleinerer Mengen im Verlauf von 40—45 Minuten.

Unter Annahme der symmetrischen Formel des Chinophtalons kann die Reaktion nach folgender Gleichung dargestellt werden:



Das Reaktionsprodukt wurde in einer grofsen Reibschale mit kaltem Alkohol zu einem gleichmäfsigen Brei angerieben, dann abgesaugt und hierauf so lange mit kaltem Alkohol nachgewaschen, bis das Filtrat hellgelb ablief. Das so erhaltene Rohprodukt kann man

aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisieren. Am schönsten und reinsten erhält man das Chinophtalon, wenn man das Rohprodukt am Rückflufskühler in Chloroform löst und hierauf der heifsen Lösung Alkohol zusetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert das Chinophtalon in schönen gelben, wollig verfilzten Nadeln aus. Wendet man zu seiner Darstellung reinstes Kahlbaum'sches Chinaldin vom Sdp. 247° an, so erhält man ein Produkt, welches, wenn in der angegebenen Weise umkristallisiert, den Schmp. 241° hat.

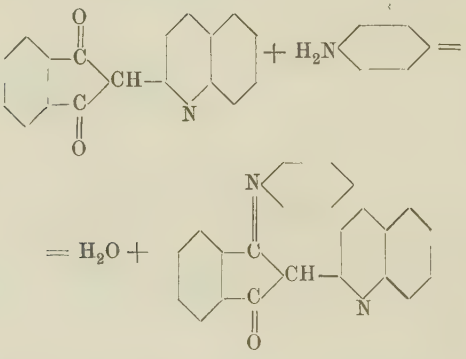
Löst man Chinophtalon in heifsem Anilin auf und gieſst diese Lösung in kalten Alkohol, so erhält man es in gallertartiger Form, die erst bei längerem Stehen allmählich kristallinischen Habitus annimmt. Ferner ist das Chinophtalon löslich in Amylalkohol, heifsem Eisessig und heifsem Aceton, aus welchen Lösungsmitteln es durch gewöhnlichen Alkohol, in dem es schwer löslich ist, ausgefällt werden kann. Fast gar nicht löslich ist das Chinophtalon in Äther.

Das auf die angegebene Weise gereinigte Chinophtalon diente als Ausgangsmaterial für das

2. Anilderivat des Chinophtalons.

Die Darstellung dieses schon von A. Eibner und O. Lange hergestellten Produktes, welches als Ausgangsprodukt des im folgenden angeführten Monohydrazons dient, wurde vorteilhaft in nachstehender Weise modifiziert: 10 g möglichst fein zerriebenes Chinophtalon wurden in einer Mischung von 180 g Benzol und 25 g Anilin unter Erwärmen am Rückflufskühler gelöst und hierauf vorsichtig 10 g wasserfreies Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Unter starkem Aufschäumen der Flüssigkeit trat momentan Reaktion ein, wobei die hellgelbe Farbe der Lösung in eine dunkel-

ziegelrote überging. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch drei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Die Bildung dieses Anilderivates läfst sich in folgender Weise formulieren:



Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale gegeben und an einen warmen Ort gestellt, um das zur Lösung angewandte Benzol freiwillig verdunsten zu lassen. Der staubtrockene Rückstand wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und hierauf ca. $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige als Kondensationsmittel angewandte Aluminiumchlorid und einen Teil des Anilins wegzuschaffen. Nach dem Abnutschen wurde das resultierende ziegelrote Anilchinophtalon noch so lange mit Wasser unter Zugabe von etwas Essigsäure erwärmt, bis man nach dem Absaugen des Produktes im Filtrate weder Aluminium noch Anilin nachweisen konnte, was nach zweimaligem Ausziehen der Fall ist. Das so erhaltene Rohprodukt wog 12 g. Die theoretische Ausbeute beträgt 12,75 g. Dieses Rohprodukt wurde behufs Reinigung in möglichst wenig Chloroform am Rückflufskühler gelöst und mit Alkohol gefällt, dann abgenutscht, mit Alkohol nachgewaschen

und getrocknet. So erhält man das Anilchinophtalon in Form von lebhaft ziegelroten verfilzten Nadeln vom Schmp. 230°. Schwerer löslich noch wie in Alkohol ist das Anilchinophtalon in Äther.

Ändert man die Darstellung von Anilchinophtalon in der Weise ab, dafs man sie in Chloroformlösung statt in Benzol ausführt, so erhält man zwar auch das Anilderivat, jedoch nur ungefähr zu 20 % der theoretischen Ausbeute. Man kann nämlich bei der Ausführung der Reaktion in dieser Weise Chinaldin in Form von Chinaldinpikrat nachweisen. Es wurde also hiebei Chinophtalon teilweise in seine Komponenten gespalten, woraus sich die schlechte Ausbeute an Anilderivat erklärt.

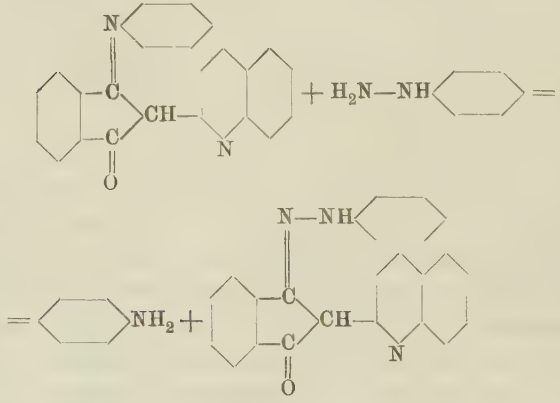
Bemerkenswert ist noch folgendes Verhalten des Anilchinophtalons: Erwärmt man es mit ganz verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, so löst es sich zu einer rotgelben Flüssigkeit. Versetzt man diese Lösung mit Ammoniak, so wird wieder unverändertes Anilchinophtalon ausgefällt. Dies ist ein Beweis dafür, dafs die Anilgruppe nicht gerade sehr locker gebunden ist. Wird es dagegen mit konzentrierter Salzsäure einige Zeit lang erhitzt, so wird das Anilchinophtalon vollständig zersetzt unter Rückbildung von Chinophtalon.

3. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anilchinophtalon.

Wenn das Chinophtalon ein Indandionderivat ist, so durfte man erwarten, dafs es ein Diphenylhydrazon oder wenigstens ein Monohydrazon bilden würde. Beim Erhitzen von Chinophtalon mit Phenylhydrazin tritt zwar Reaktion ein unter Bildung einer dunkelrot gefärbten Schmelze, wobei sich viel Ammoniak entwickelt. Es gelang jedoch trotz wiederholter Versuche nicht, ein

kristallisiertes Derivat zu erhalten. Leicht dagegen gelang es auf einem Umwege, das Monohydrazon des Chinophtalons zu erhalten.

Phenylhydrazin und Anilchinophtalon wirken nämlich nicht in der Weise aufeinander, dafs sich das Hydrazon des Anilderivates bildet, sondern es wird vielmehr die Anilgruppe eliminiert, an deren Stelle dann der Hydrazinrest eintritt, unter Bildung des Monohydrazons von Chinophtalon.



Eine ähnliche Reaktion wurde von R. Walther[1]) entdeckt, welcher fand, dafs Benzylidenanilin durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in Benzalphenylhydrazon verwandelt werden kann.

10 g reines trockenes Anilchinophtalon wurden mit überschüssigem Phenylhydrazin (12 g) in einem mit Steigerohr versehenen Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch noch 15 Minuten lang auf der Asbestplatte bei kleiner Flamme erwärmt, wobei die Masse dünnflüssig

1) Journ. f. prakt. Chem. **53**, 433 (455) (1896).

wurde und unter lebhaftem Aufwallen eine fuchsinrote Farbe annahm. Dabei trat auch deutlicher Ammoniakgeruch auf, herrührend von zersetztem überschüssigem Phenylhydrazin. Zur Vollendung der Reaktion wurde dann noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade weiter erwärmt. Die Masse wurde sodann heifs in eine Reibschale gegeben und mit etwas Wasser über Nacht stehen gelassen, wodurch sie einen spröden Zustand annahm. Das so erhaltene Hydrazon wurde dann mit äufserst verdünnter Salzsäure (1 : 30) angerieben, mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt, um das Phenylhydrazin zu entfernen. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis man nach dem Abnutschen im Filtrate Phenylhydrazin durch Fehling'sche Lösung nicht mehr nachweisen konnte. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen erhält man das Hydrazon in Form von dunkelrotbraunen Massen in einer Ausbeute von über 10 g, die der theoretischen Menge gleichkommt.

Zwecks Reindarstellung dieses Produktes wurde es in möglichst wenig Chloroform am Rückflufskühler gelöst und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, wobei dann das Hydrazon allmählich in prachtvoll seidenglänzenden dunkelroten Nadeln auskristallisierte. Abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet, besitzt es den Schmp. 206°.

Ein Beweis, dafs man es tatsächlich mit einem Hydrazon und nicht mit einem Hydrazid zu tun hat, besteht darin, dafs, wenn man dieses Hydrazon mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, bis Lösung eintritt und dann mit einem Oxydationsmittel versetzt, z. B. mit Ferrichlorid, keine Färbung auftritt. Hydrazide geben, in dieser Weise behandelt, violettrote Färbungen (Bülow'sche Reaktion).[1])

1) Ann. d. Chem. 236, 195 (1886).

Die Analysen zeigten, dafs in der Tat ein Monohydrazon vorlag.

I. 0,1381 g Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,4026 g Kohlensäure und 0,0642 g Wasser.

II. 0,122 g Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 13 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 717,5 mm Barometerstand.

III. 0,140 g Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 17,5° und 717,5 mm Barometerstand.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{24}H_{17}N_3O$:	I.	II.	III.
C = 79,34 %	79,50 %	—	—
H = 4,68 %	5,16 %	—	—
N = 11,57 %	—	11,65 %	11,75 %

Reduktion des Monohydrazons des Chinophtalons.

Erhitzt man das Hydrazon des Chinophtalons mit Zinn und Salzsäure ca. 10 Minuten lang, so wird dasselbe reduziert, indem zwei Atome Wasserstoff aufgenommen werden und sich Phenylhydrazin und Chinophtalon bildet. Es wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge neutralisiert und filtriert. Auf dem Filter bleibt Chinophtalon zurück, während im Filtrat sich auf Zusatz von Fehling'scher Lösung Kupferoxydul abscheidet, welches durch das bei der Reduktion gebildete Phenylhydrazin entsteht.

Mit Zink und Salzsäure geht die Reduktion nur unvollständig vor sich.

Spaltung des Hydrazons.

Eine kleine Menge (ca. 1 g) Hydrazon wurde mit 6—8 ccm reiner konzentrierter Salzsäure im geschlossenen

Rohre mehrere Stunden im Schiefsofen auf 210° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich in der Röhre ein gelber Körper ausgeschieden, der sich bei der Untersuchung als zurückgebildetes Chinophtalon erwies. Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Chinophtalon abfiltriert und das Filtrat nach dem vorherigen Auskochen mit Tierkohle auf ein kleines Volumen eingeengt. Diese salzsaure Lösung gab, mit einigen Tropfen Anilin versetzt, auf Zusatz von Ferrichlorid eine starke Grünfärbung und nach einiger Zeit schied sich ein blaugrüner Niederschlag ab. Es wurde somit Paraphenylendiamin nachgewiesen. Die Entstehung des Paraphenylendiamins beruht auf der von Thiele[1]) nachgewiesenen Tatsache, dafs Phenylhydrazin im geschlossenen Rohre auf 210° erhitzt, in Paraphenylendiamin übergeht, was auch hier wieder bestätigt wird.

Ein Versuch, aus dem Monohydrazon des Chinophtalons durch Erhitzen mit Anilin und Chlorzink ein Hydrazon des Anilchinophtalons zu erhalten, scheiterte, indem man vollständig unverändertes Monohydrazon zurückerhielt.

4. Anilchinophtalon und alkoholisches Hydroxylamin.

Es wurde ca. 1 g Anilchinophtalon in Chloroform gelöst und diese Lösung mit dem gleichen Volumen von alkoholischem Hydroxylamin im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Die Untersuchung ergab, dafs der Röhreninhalt noch vollständig unverändert geblieben war. Dasselbe konnte auch beim Erhitzen auf 150—180° konstatiert werden. Erst bei Er-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1538 (1895).

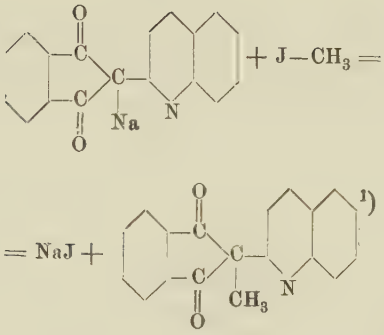
höhung der Temperatur auf 200—210° war der Inhalt der Röhre in eine dunkelbraune Flüssigkeit verwandelt worden. Aufserdem hatte sich noch eine kleine Menge eines roten Körpers ausgeschieden, welche sich als unverändertes Anilchinophtalon erwies. Die braune Flüssigkeit wurde in eine Schale zur Verdunstung gegeben, der Rückstand in Chloroform gelöst und mit Äther versetzt, wobei eine Ausscheidung von braunen amorphen Flocken entstand. Aus dem Filtrate davon konnte ein weiterer definierbarer Körper auch nicht isoliert werden. Das Produkt ist jedenfalls verharzt worden. Wiederholungen des Versuches führten zu demselben Resultate.

Noch weniger reagieren das Chinophtalon und das Hydrazon des Chinophtalons mit alkoholischem Hydroxylamin.

Durch diese Versuche ist nachgewiesen, dafs die Ketonnatur des Chinophtalons keine sehr ausgeprägte ist. Gerade aus diesem Grunde konnte es so lange für ein Phtalidderivat gehalten werden und neben der Bildung eines Anil- und eines Monophenylhydrazonderivates bleibt die Umwandlung des Isochinophtalons in Chinophtalon mit Alkoholaten der sicherste Beweis für die symmetrische Struktur des Chinophtalons.

5. Versuch der Einführung der Methylgruppe in das Chinophtalon.

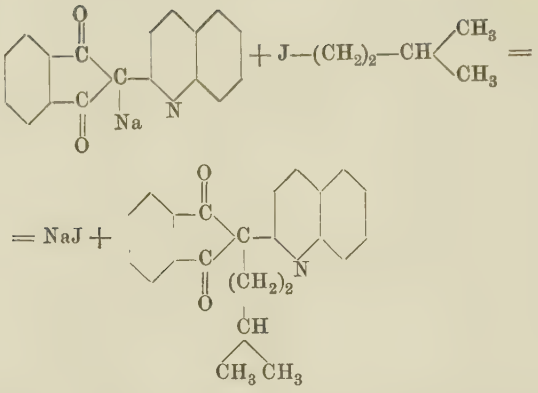
5 g trockenes und fein pulverisiertes Chinophtalon-Natrium wurden mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden auf 100° im Wasserbade erhitzt. Bei dieser Temperatur trat noch keine Reaktion ein. Hierauf wurde das Erhitzen noch drei Stunden im Schiefsofen fortgesetzt, bis die Temperatur 185° erreicht war. Die Reaktion verläuft vielleicht wie folgt:



Der gelb bis gelbbraun gefärbte Inhalt wurde mit Wasser ausgekocht, um das überschüssige Jodmethyl zu entfernen und die anorganischen Produkte in Lösung zu bringen und dann abgesaugt. Der getrocknete Rückstand wurde mit Natriumalkoholat angerieben, um unverändertes Chinophtalon in das Natriumsalz zu verwandeln. Kocht man hierauf mit Chloroform aus und filtriert, so erhält man nach dem Verdunsten der Lösung einen gelben Rückstand, welcher aus Chloroform nochmals gereinigt, einen gelben, in mikroskopischen Stäbchen kristallisierenden Körper von ungenauem Schmelzpunkt darstellt. Die erhaltene Menge dieses wahrscheinlich ein Methylchinophtalon darstellenden Körpers war eine minimale. Die Reaktion ist eine sehr träge und es bleibt zumeist Chinophtalon unverändert, d. h. es wird nur sein Natriumsalz in ersteres verwandelt. Ebenso erhält man einen gelben, in dicken Prismen kristallisierenden Körper von Chinophtalon-Amyl, wenn man trockenes Natriumchinophtalon mit Isoamyljodid im geschlossenen Rohre drei Stunden auf 200—220° erhitzt.

---

1) Über Konstitution der Natriumsalze nach neueren Ansichten, s. S. 58.



Doch erweist sich auch hier die Ausbeute als eine äufserst geringe.

Chinophtalon-Methyl, wie Chinophtalon-Amyl zeigen dieselben Eigenschaften wie das gewöhnliche Chinophtalon, haben auch ganz analoge Löslichkeitsverhältnisse; nur sind sie nicht mehr imstande, Natriumsalze zu bilden.

II. Teil.

Über Isochinophtalon und seine Aufspaltung durch wässerige Alkalien.

1. Darstellung.

Das Isochinophtalon wurde, wie in der Einleitung erwähnt, im Jahre 1901 von A. Eibner[1]) entdeckt und später in Gemeinschaft mit H. Merkel[2]) genauer studiert. Es entsteht durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid, und zwar erhält man es am besten, wenn man ein Gemenge gleicher Molekulargewichte Phtalsäureanhydrid und Chinaldin von Kahlbaum vom Sdp. 247° in einem mit Steigerohr versehenen Erlenmeyerkolben im Wasserbade 4—5 Stunden lang erhitzt. Es reagieren also Phtalsäureanhydrid und Chinaldin schon bei 100° unter Wasserabspaltung aufeinander. Eine befriedigende Ausbeute an diesem Körper erhält man aber nur dann, wenn man die vorher erwähnte Zeit des Erhitzens einhält. Nach Verlauf derselben wird die hellbraune Schmelze in einer Reibschale mit wenig Alkohol an-

1) A. Eibner und E. Simon, Zur Konstitution des p-Toluchinophtalons. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2311 (1901).

2) A. Eibner und H. Merkel, Über ein Isomeres des Chinophtalons. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2297 (1902).

gerieben, wodurch sich fast augenblicklich ein Kristallbrei bildet. Zur Entfernung des noch überschüssig vorhandenen Phtalsäureanhydrides wird nach dem Absaugen mit heifser Sodalösung digeriert und dann abfiltriert. Durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol erhält man das dem bekannten Chinophtalon isomere Isochinophtalon in schönen grofsen, orangegelben Tafeln von rhombenförmigem Umrifs, die bei 187° schmelzen.

Nach öfters wiederholten Versuchen beträgt die Ausbeute aus 10 g Chinaldin und 11 g Phtalsäureanhydrid durchschnittlich 4,2 g Isochinophtalon, d. h. 22 % der theoretischen Ausbeute.

Das Isochinophtalon ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Petroläther. Beim Erhitzen mit wässerigen Ätzalkalien wird es aufgespalten, während es von Soda nicht angegriffen wird, auch nicht bei längerem Erhitzen.

Nachdem die Entdeckung eines zweiten isomeren Chinophtalons gemacht war, konnte die Frage der Konstitution des längstbekannten Chinophtalons leicht gelöst werden. Durch die Überführung des Isochinophtalons in Chinophtalonnatrium mittels Natriumalkoholat, eine Reaktion, welche, wie schon erwähnt, der Gabrielschen Umlagerung von Phtalidderivaten in Indandione vollkommen analog ist[1]), hatte Eibner eigentlich den Beweis, dafs das Chinophtalon ein Indandion und das Isochinophtalon ein Phtalidderivat ist, schon erbracht. Doch war es wünschenswert, auch aus den Reaktionen des Isochinophtalons selbst auf direktem Wege dessen Konstitution zu ermitteln. Zunächst aber suchte ich zu erforschen, ob der Übergang von Isochinophtalon in Chinophtalon einen quantitativen Verlauf nimmt oder nicht.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 951 (1893).

2. Die Überführung des Isochinophtalons in Chinophtalon mittels Natriumalkoholat verläuft quantitativ.

Reibt man 1,5 g pulverisiertes Chinophtalon mit absolutem Natriumalkoholat zu einem feinen Brei an, so verschwindet allmählich die orangegelbe Farbe des Isochinophtalons und es entsteht die des roten Natriumsalzes des Chinophtalons. Nach drei Stunden wurde der eingetrocknete Brei mit viel Wasser ausgekocht, wobei Dissoziation eintrat, indem sich gelbe Nadeln ausschieden. Es wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt, abgenutscht, ausgewaschen und getrocknet. Die erhaltenen reingelben Nadeln zeigten den Schmp. 240—241 °, waren also reines Chinophtalon. Die Umwandlung mittels Natriumalkoholat geht nun in der Tat vollständig quantitativ vonstatten, da ich aus 1,5 g Isochinophtalon 1,45 g Chinophtalon erhielt.

3. Verhalten des Isochinophtalons gegen Permanganat und Soda.

A. v. Baeyer fand bekanntlich eine Reaktion zur Erkennung von aliphatischen Kohlenstoffdoppelbindungen. Man bringt die Substanz als solche oder gelöst in einem indifferenten Mittel mit einer Lösung von Permanganat und Soda bei gewöhnlicher Temperatur zusammen. Wird das Oxydationsmittel reduziert, so ist eine Doppelbindung vorhanden.

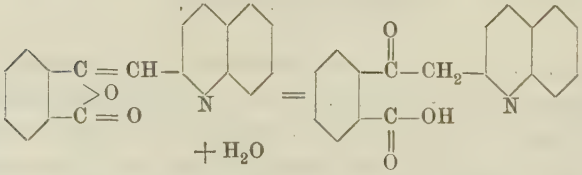
A. Eibner fand, dafs Chinophtalon bei dieser Probe selbst in der Wärme das Permanganat nicht verändert. Als ich dagegen Isochinophtalon, in reinstem Benzol gelöst, mit Permanganat und Soda versetzte, verschwand nach einigen Stunden die Farbe dieser Lösung und es schied sich Braunstein ab. Die Reaktion

verläuft viel langsamer als bei Verbindungen mit typischen Kohlenstoffbindungen, weist aber immerhin mit Deutlichkeit darauf hin, dafs das Isochinophtalon asymmetrisch ist. Einen exakten Beweis hiefür brachte

4. die Aufspaltung des Isochinophtalons durch wässerige Ätzalkalien.

Erhitzt man feingepulvertes Isochinophtalon mit wässeriger Natronlauge, so löst es sich allmählich, besonders beim Kochen, zu einer goldgelben Flüssigkeit auf. Es ist zu berücksichtigen, dafs, wenn die Lösung schwer erfolgen sollte, die Natronlauge zu konzentriert war. In einem solchen Falle braucht man nur mit Wasser zu verdünnen und es tritt augenblicklich vollständige Lösung ein.

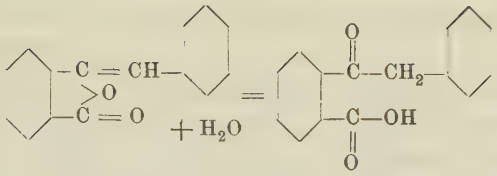
Die Aufspaltung des Isochinophtalons geht wahrscheinlich nach folgender Formelgleichung vor sich:



Diese Reaktion wäre sodann analog der Aufspaltung des Benzalphtalides zu Desoxybenzoin-o-karbonsäure, welche von Gabriel und Michael[1]) ebenfalls mittels wässeriger Alkalien erreicht wurde:

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1019 (1878).



Benzalphtalid. Desoxybenzoin-o-karbonsäure.

Diese Säure scheidet sich aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Mineralsäuren aus.

Es war anzunehmen, dafs auch aus der von mir erhaltenen gelben Lösung durch Zusatz von Mineralsäuren eine der Desoxybenzoin-o-karbonsäure ähnliche Verbindung gefällt werden würde. Dies war in der Tat der Fall. Versetzt man die Lösung bis zur schwachsauren Reaktion, so fällt ein leuchtend gelber flockiger Niederschlag aus. Da er aber in Salzsäure leicht löslich ist, so wird, um die Ausfällung vollständig zu machen, noch so lange mit Natriumacetat versetzt, bis Tropäolinpapier nicht mehr reagiert. Nach kurzer Zeit ballt sich der Niederschlag zusammen. Durch Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen erhält man diese Säure als gelbe Masse mit einem Stich ins Grünliche und zwar in einer der theoretischen Menge fast gleichkommenden Ausbeute. Aus 4 g Isochinophtalon erhält man regelmäfsig 3,9 g dieser neuen Säure.

Zur weiteren Reinigung wird dieselbe in möglichst wenig Aceton am Rückflufskühler unter Zugabe von etwas Tierkohle gelöst, filtriert und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Säure in Form schön gelber tafelförmiger Kristalle aus. Abfiltriert, mit wenig Aceton nachgewaschen und getrocknet, zeigt dieses neue Produkt den Schmp. 151 °.

Die Säure ist spielend leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, etwas schwerer löslich in Aceton, aus welchem sie durch Wasser ausfällbar ist.

Die Analysen dieser Säure lieferten folgende Resultate:

I. 0,1292 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,3516 g Kohlensäure und 0,0542 g Wasser.

II. 0,1234 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 6,0 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 712 mm Barometerstand.

III. 0,0972 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 4,6 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 714 mm Barometerstand.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{18}H_{13}NO_3$:	I.	II.	III.
C = 74,23 %	74,21 %	—	—
H = 4,47 %	4,66 %	—	—
N = 4,81 %	—	5,14 %	5,00 %

Anmerkung. Diese Aufspaltung des Isochinophtalons gelingt, wie schon erwähnt, nicht mit kohlensauren Alkalien, auch nicht bei längerem Erhitzen.

Diese Säure entspricht also in der Tat in ihrer Zusammensetzung einem Analogon der Gabriel'schen Desoxybenzoin-o-karbonsäure und ist demnach eine substituierte Acetophenon-o-karbonsäure. Man könnte sie Chinolylacetophenon-o-karbonsäure nennen. Ihre nachfolgend beschriebenen Reaktionen zeigen, dafs ihr in der Tat diese Bezeichnung zukommt:

Reaktionen der Chinolylacetophenon-o-karbonsäure.

a) Mit Diazoniumchlorid.

2 g Säure wurden in heifser Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt, dann durch Eiswasser abgekühlt. Hierauf wurde diese Lösung mit einer ebenfalls abgekühlten Diazoniumchloridlösung versetzt, wobei ein

blutroter Niederschlag entstand. Ein Überschufs von Diazoniumchlorid ist absolut zu vermeiden, da sich sonst leicht harzige Produkte bilden. Der rote Niederschlag wird rasch abgesaugt und dann in einer Schale mit viel Wasser digeriert, um die Natriumhydroxydlösung vollständig zu entfernen. Nach dem Abnutschen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen erhält man ein leuchtend rotes Produkt in einer Ausbeute von 4 g.

So einfach die Herstellung dieser Verbindung an und für sich ist, so schwer ist ihre Reindarstellung, da sie einerseits noch sehr stark mit verschiedenen durch Nebenreaktion entstandenen Körpern verunreinigt ist, und andrerseits, wie ich später fand, auch das reine Produkt selbst in allen anwendbaren Lösungsmitteln äufserst leicht löslich ist.[1])

Am leichtesten noch und am besten erzielt man die Reinigung, wenn man das Rohprodukt in Äther am Rückflufskühler löst, mit Tierkohle kocht und das Filtrat in einem Erlenmeyerkolben mit überschüssigem Petroleumäther versetzt. Es scheiden sich sodann bei langsamer Verdunstung in einigen Tagen wunderbare, zu Büscheln vereinigte dunkelrotbraune Nadeln an den Wänden des Kölbchens ab, die von den anderen noch entstandenen amorphen ziegelroten Massen mechanisch leicht isoliert werden können. Sie zeigen den Schmp. 155°.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1745 g Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,4822 g Kohlensäure und 0,0832 g Wasser.

II. 0,1045 g Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 19,8 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 715 mm Barometerstand.

---

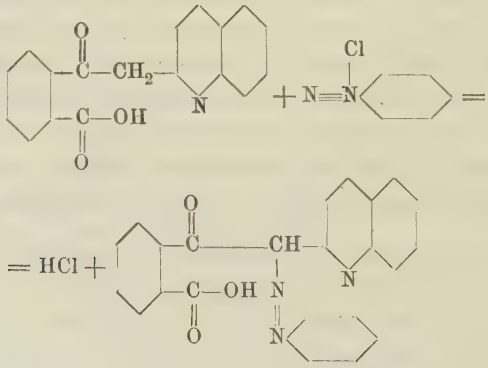
1) Diese leichte Löslichkeit ist für Formazylverbindungen charakteristisch. Vgl. W. Wislicenus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3456 (1892).

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{22}H_{17}N_5$:	I.	II.
C = 75,21 %	75,36 %	—
H = 4,84 %	5,29 %	—
N = 19,94 %	—	19,88 %

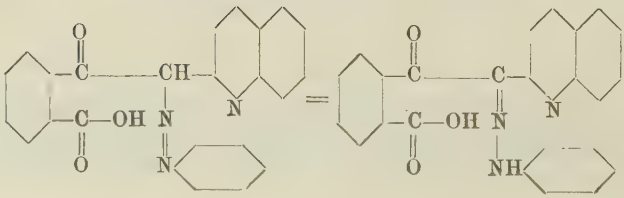
Diese Substanz ist also sauerstofffrei. Wie die Resorcinschmelze zeigte, enthält sie den Phtalsäurerest nicht mehr, denn die Schmelze gab mit Alkali kein Fluoresceïn. Dagegen tritt beim Erhitzen mit Natronkalk starker Chinaldingeruch auf. Die Verbindung enthält also von den Bestandteilen des Isochinophtalons nur den Chinolinrest. Die Bildungsweise aus Diazoniumchlorid und einer Ketonsäure, sowie Analyse und ihre tiefrote Färbung lassen sie als Formazylkörper erscheinen, und sie wäre als Chinolylformazyl zu bezeichnen.

Ihre Bildung kann man sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

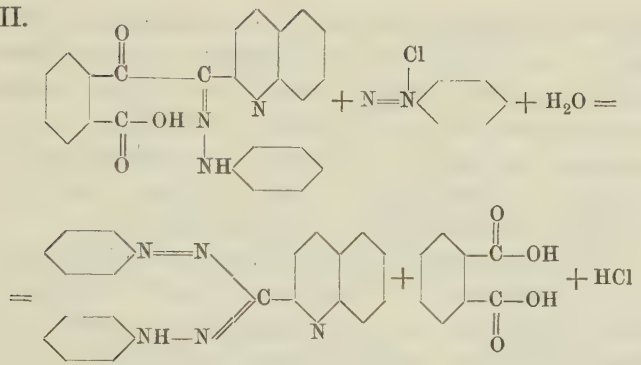
I.



II.



III.



Dieses Formazylderivat löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Eingiefsen in Wasser verwandelt sie sich in Braunrot.

Beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure geht es langsam in Lösung, und die nach dem Alkalisieren erhaltene Flüssigkeit riecht nach Chinaldin und reduziert Fehling'sche Lösung in der Kälte.

Es ist noch zu bemerken, dafs die Bildung dieses Formazylkörpers und seiner Homologen, wie auch aus späteren Versuchen hervorgehen wird, geradezu als eine *Reaktion* auf Isochinophtalone bezw. Chinolylacetophenon-o-karbonsäuren und auch auf Benzalphtalide, bezw. auf Acetophenonkarbonsäuren allgemein gelten kann. Auch die Desoxybenzoin-o-karbonsäure von Gabriel gibt nämlich mit Diazoniumchlorid in alkalischer Lösung sofort eine rote Verbindung, die wahrscheinlich Phenylformazyl ist.

b) Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chinolylacetophenon-o-karbonsäure.

1,5 g dieser Säure wurden mit 2 g Phenylhydrazin in einem mit Steigerohr versehenen Erlenmeyerkolben

ungefähr 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Reibt man hierauf den Inhalt des Kölbchens in einer Reibschale mit sehr verdünnter Salzsäure an, so entsteht augenblicklich ein rötlichbrauner Kristallbrei. Durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser erhält man die entstandene Verbindung in einer Ausbeute von 1,5 g, die der theoretischen Menge gleichkommt.

Das hellbraune Rohprodukt wird in möglichst wenig Aceton gelöst und mit Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren erhält man beim langsamen Verdunsten der Lösung reinweifse, wollig verfilzte Nadeln, die bei 95° schmelzen.

Reaktionen: 1. Die Substanz ist in Alkalien und Ammoniak unlöslich, also keine Karbonsäure.

2. Schmilzt man die Verbindung mit etwas Resorcin und Chlorzink zusammen, so erhält man eine rotbraune Schmelze, die, in Kalilauge gegossen und mit Wasser verdünnt, eine stark fluoresceïerende Lösung gibt. Es ist also der Phtalsäurerest noch enthalten.

3. Mit Natronkalk erhitzt, entsteht Chinaldin und Ammoniak. Es ist also der Chinaldinrest auch enthalten.

4. Mit Zinn und Salzsäure erhitzt, gibt Fehling'sche Lösung nach dem vorherigen Alkalisieren keine Reaktion.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1474 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,4287 g Kohlensäure und 0,0642 g Wasser.

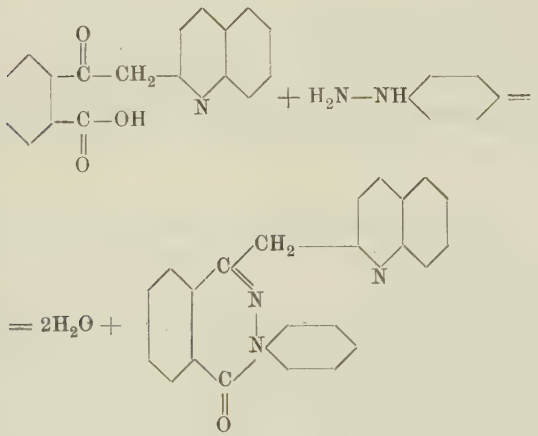
II. 0,1690 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 18,8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 710 mm Barometerstand.

III. 0,1376 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 15,2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 709 mm Barometerstand.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{24}H_{17}N_3O$:	I.	II.	III.
C = 79,34 %	79,31 %	—	—
H = 4,68 %	4,84 %	—	—
N = 11,57 %	—	11,69 %	11,71 %

Die Reaktionen dieser Verbindung zeigen, dafs das Phenylhydrazin mit der Chinolylacetophenon-o-karbonsäure nicht ein einfaches Hydrazon gebildet hat, denn sonst müfste bei der Reduktion Phenylhydrazin abgespalten worden sein. Es hat dieses also offenbar auch noch mit seinem Iminowasserstoff reagiert und kann die erhaltene Verbindung sonach nur als Phtalazon aufgefafst werden. Die Bildung dieser Substanz ist also ganz analog derjenigen von 2-Phenyl-4-methyl-Phtalazon aus Acetophenon-o-karbonsäure und Phenylhydrazin.[1])

Man kann sie in folgender Weise formulieren:



1) Vgl. Roser, Ber. d. deutsch chem. Ges. 18, 802 (1885); dann Gabriel und Neumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 521, 705 (1895).

c) Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinolylacetophenon-o-karbonsäure.

1 g Chinolylacetophenon-o-karbonsäure wird in Salzsäure von gewöhnlicher Konzentration gelöst und hierauf unter Eiskühlung mit einer Lösung von Natriumnitrit versetzt. Unter Entwicklung von salpetriger Säure und deren Zersetzungsprodukten scheidet sich ein blafsgelber Körper aus, ein Isonitrosoprodukt.

Zwecks Reinigung wird dieses neue Produkt in Sodalösung aufgelöst und mit Essigsäure ausgefällt. Die Reaktion ist eine quantitative.

Zur Reindarstellung wird das Rohprodukt in Aceton gelöst und diese Lösung der langsamen freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhält so ein weifses, in Prismen kristallisierendes Produkt, welches bei 207° schmilzt, unter Zersetzung und Auftreten von NO_2-Dämpfen.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1346 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,3326 g Kohlensäure und 0,0490 g Wasser.

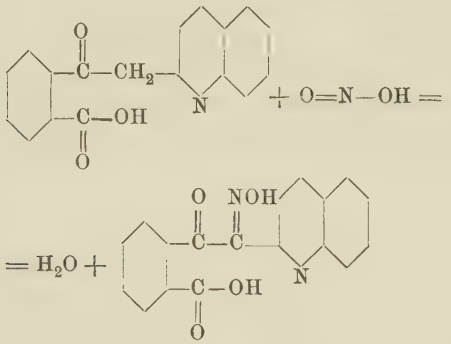
II. 0,1043 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 8,0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 727 mm Barometerstand.

III. 0,1240 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 9,8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 723 mm Barometerstand.

IV. 0,1000 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 8,2 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{18}H_{12}N_2O_4$:	I.	II.	III.	IV.
C = 67,50 %	67,38 %	—	—	—
H = 3,75 %	4,04 %	—	—	—
N = 8,75 %	—	8,38 %	8,59 %	8,66 %

Diese Verbindung ist also ein Nitrosoderivat der Chinolylacetophenon-o-karbonsäure und ist nach folgendem Schema entstanden:



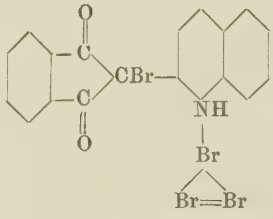
Die durch Aufspaltung des Isochinophtalons erhaltene Karbonsäure enthält nach den beschriebenen Reaktionen eine Keto- und eine Methylengruppe und gehört also tatsächlich zu den Acetophenon-o-karbonsäuren. Ihre Entstehung aus dem Isochinophtalon ist ein sicherer Beweis für dessen asymmetrische Konstitution.

5. Bromierung des Isochinophtalons.

Über die Einwirkung von Brom auf Phtalide wurden zum ersten Male von Gabriel[1]) Versuche angestellt und dabei ein als farblos bezeichnetes Bromprodukt erhalten, das als Dibromid und Additionsprodukt aufgefafst wurde. Diese Angabe befestigte die Anschauung, dafs das Chinophtalon ein Phtalidderivat sei. Später fanden A. Eibner und O. Lange[2]), dafs das

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1013 (1878).
2) Ann. d. Chem. **315**, 339 (1901).

einzige *fast farblose* Bromderivat, welches das Chinophtalon liefert, ein Monosubstitutionsprodukt ist und später fanden A. Eibner und H. Merkel[1]), dafs auch Brom am Stickstoff des Chinaldinrestes aufgenommen wird, d. h. dafs das orangerote Bromderivat des Chinophtalons, welches man erhält, wenn man die Lösung des Phtalons in Chloroform mit Brom versetzt, ein sog. *Perbromid* und zugleich Bromsubstitutionsprodukt ist, 4 Bromatome enthält und nach der Formel:



zusammengesetzt ist.

Was das Wesen der Perbromide anbelangt, so wurde schon im Jahre 1851 von A. W. Hofmann[2]) über kristallisierte Verbindungen organischer Basen mit Brom und Jod berichtet. Die ersten Aufklärungen über diese Substanzen rühren von Kolbe[3]) her. Verschiedene andere Forscher, wie Grimaux[4]), Herapath, Jörgensen[5]) u. a. beschäftigten sich ebenfalls eingehend mit diesen Superhalogenverbindungen. Letzterer Forscher untersuchte hauptsächlich die Superjodide der Alkaloide. Er nimmt an, dafs in denselben das Jod

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1656 (1902).

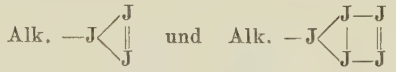
2) Ann. d. Chem. **78**, 271 (1851).

3) Journal f. prakt. Chem. N. F. **1**, 435 (1870).

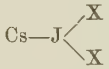
4) Bull. soc. chim. **38**, 124 (1882) u. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2371 (1882).

5) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **2**, 433 (1870).

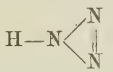
dreiwertig ist. Bezeichnet man mit Alk. ein Alkaloidammonium, so kann man die Superjodide durch folgendes Schema veranschaulichen:



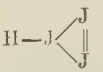
Neuerdings fand Wells[1]) auch Superjodide von Cäsium und Rubidium und gibt diesen die Formel:



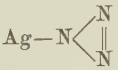
In neuester Zeit nimmt F. W. Schmidt[2]) an, dafs sämtliche in Superhalogenverbindungen stehende Brom- bezw. Jodatome dreiwertig sind und vergleicht einen solchen Komplex von drei Atomen Halogen mit dem Azoimid von Curtius.



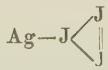
Stickstoffwasserstoffsäure.



Trijodwasserstoffsäure.



Stickstoffwasserstoffsaures Silber.



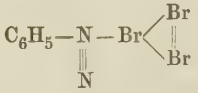
Trijodwasserstoffsaures Silber.

Schmidt führte seinen Beweis in der Weise, dafs, wenn die Trijodide wirklich Salze der Trijodwasserstoffsäure sind, sie sich durch doppelte Umsetzung gewinnen lassen müfsten. Dies war in der Tat der Fall. Kaliumtrijodidlösung gab mit Silbernitrat einen schwarzbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung AgJ_3.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. **1**, 85 (1892).
2) Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 431 (1895).

Die von P. Griefs entdeckten Diazoperbromide formulierte in neuester Zeit Hantzsch[1]) nach den von Wells und Schmidt bei den anorganischen Perhaloiden gefundenen Tatsachen in folgender Weise:



Die gemeinsame Eigentümlichkeit aller hier angeführten Verbindungen ist, dafs das Halogen in auffallend loser Bindung enthalten ist und daher leicht abgespalten werden kann. Dadurch erklärt sich auch die Tatsache, dafs das Halogen in diesen Verbindungen zum Teil die Eigenschaften und Reaktionen seines elementaren Zustandes besitzt, so Farbe, Dichroismus und das Verhalten gegen Ammoniak, schweflige Säure, Alkohol, Äther und endlich die öfters stattfindenden Zersetzungen dieser Verbindungen beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Brom usw.

Behandelt man nun das Perbromid des Chinophtalons mit Mitteln, welche das dreiwertige Brom eliminieren, wie Alkohol, Ammoniak, schweflige Säure, so bleibt das Monobromprodukt zurück, das aus Chloroformalkohol in fast farblosen Blättchen vom Schmp. 179° kristallisiert. Es ist wichtig zu erwähnen, dafs dieses Produkt eine ziemliche Beständigkeit besitzt. Es verändert sich an der Luft kaum, schmilzt unzersetzt, wird jedoch von wässerigem Natron langsam, rasch von alkoholischem in Chinophtalonnatrium verwandelt. Als Phtalidderivat müfste sich das Isochinophtalon gegen Brom anders verhalten als das Chinophtalon.

Versetzt man eine Auflösung von 1,5 g Isochinophtalon in 40 g Chloroform allmählich und unter Umschütteln mit 1 g Brom in 30 g Chloroform, so scheidet

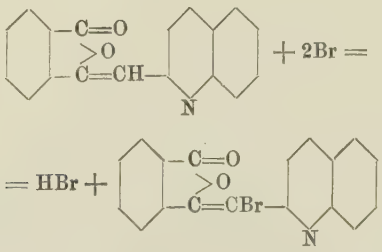
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2754 (1895).

sich bald ein ziegelroter Niederschlag aus. Beim Anreiben dieses Körpers mit einer Lösung von schwefliger Säure wird derselbe gelb, enthält aber noch Brom; er ist also zum Teile ein Perbromid. Nach dem Behandeln mit Ammoniak ist er in Chloroform leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit Alkohol, so erhält man unverändertes Isochinophtalon vom Schmp. 187° zurück. Es wurde also durch diese Operationen nacheinander alles Brom wieder eliminiert.

Das Filtrat vom ursprünglichen Perbromid ist rot gefärbt und scheidet nach einigem Stehen ein lachsfarbiges Bromprodukt aus. Abfiltriert und getrocknet bildet dasselbe einen in Prismen kristallisierenden Körper.

Schöner und leichter erhält man dieses Bromprodukt, wenn man auf die chloroformige Lösung von 1,5 g Isochinophtalon nur 0,4 g Brom einwirken läfst, also die ungenügende Menge Brom zugibt. Man vermeidet so die Bildung des Perbromides fast ganz und es fällt dann das einfache Bromderivat allmählich und schön kristallisiert aus. Beim Erhitzen auf ca. 170° verliert es zum Unterschiede vom Monobromchinophtalon das Brom, indem es gelb wird und gegen 275° unter Annahme einer dunkleren Farbe schmilzt.

Den Resultaten der nachfolgenden Analysen gemäfs hat man es mit einem Monobrom-Isochinophtalon zu tun. Als solches kann es nur ein Substitutionsprodukt sein, wie es folgende Formel veranschaulicht:



Erwärmt man dieses Monobrom-Isochinophtalon mit verdünntem Ammoniak, so wird es hell und nach dem Umkristallisieren aus Chloroformalkohol erhält man rotgelbe, grofse, sandartige Kristalle, welche sich als Rhomben erweisen und den Schmp. 187° besitzen. Man erhält also mittelst Ammoniak Isochinophtalon zurück.

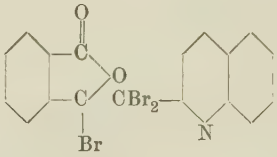
Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1089 g Substanz gaben 0,0569 g AgBr.
II. 0,1178 g Substanz gaben 0,0624 g AgBr.

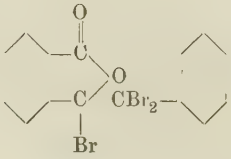
Berechnet für	Gefunden:	
$C_{18}H_{10}NO_2Br$:	I.	II.
Br = 22,73 %	22,22 %	22,54 %

Im Isochinophtalon ist, wie aus obigem hervorgeht, das Methinwasserstoffatom noch beweglicher als im Chinophtalon; daher wird das dafür substituierte Brom so leicht herausgenommen.

Dafs sich nicht ein Tribromderivat



analog dem Tribrombenzalphtalid von Gabriel[1])



1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1013 (1878).

gebildet hat, ist zwar auffällig, da das Isochinophtalon nach den vorausgegangenen Reaktionen die Kohlenstoffdoppelbindung besitzen mufs, doch sind Fälle von trägen oder nicht additiv reagierenden, derartigen Bindungen längst bekannt.

Neuerdings fand A. Eibner[1]), dafs Benzylidenchinaldin mit überschüssigem Brom ein rotes Bromprodukt liefert, das zugleich Additionsprodukt und Perbromid ist. Durch Behandlung mit Ammoniak, schwefliger Säure etc. erhält man daraus das bekannte Benzylidenchinaldindibromid von Wallach und Wüsten[2]). Behandelt man dagegen das m-Nitrobenzylidenchinaldin mit Brom, so erhält man zwar auch ein Perbromid, dem man jedoch mit Ammoniak oder schwefliger Säure das gesamte Brom entziehen kann, d. h. die Kohlenstoffdoppelbindung des m-Nitrobenzylidenchinaldins addiert Brom wahrscheinlich gar nicht.

Durch diese Versuche über Isochinophtalon dürfte seine asymmetrische Struktur auf direktem und indirektem Wege bewiesen sein.

---

1) Privatmitteilung des Herrn Dr. Eibner.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2007 (1883).

III. Teil.

Homologe Isochinophtalone.

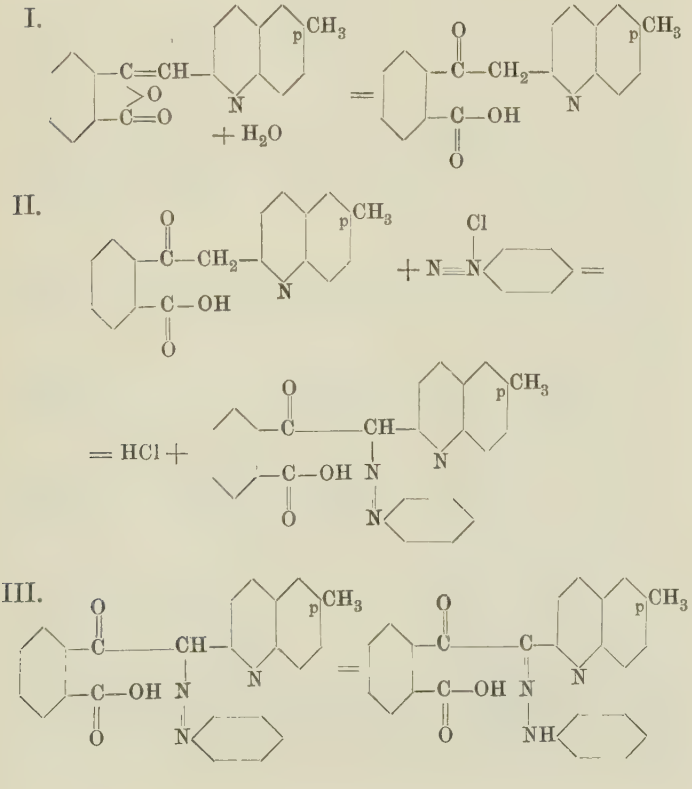
Ich machte es mir nun zur nächsten Aufgabe, festzustellen, ob die zum Isochinophtalon führende Reaktion eine allgemeine sei und brachte daher eine Anzahl homologer Chinaldine unter solchen Bedingungen mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion, dafs die Bildung von Isochinophtalonen möglich war. Es zeigte sich, dafs die Methode des Erhitzens der Bestandteile auf dem Wasserbade zur Darstellung von Isochinophtalonen allgemein anwendbar ist.

1. p-Methylchinaldin und Phtalsäureanhydrid.

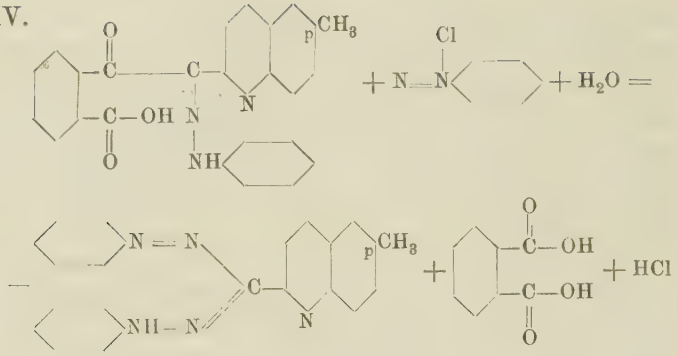
5 g p-Methylchinaldin wurden mit 6 g Phtalsäureanhydrid in einem mit Steigerohr versehenen Erlenmeyerkolben 4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die braunrote dickflüssige Schmelze mit wenig Alkohol angerieben. Abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen, wird dieses neue Produkt mit heifser Sodalösung digeriert, um die überschüssige Phtalsäure zu entfernen. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen erhält man das p-Methyl-Isochinophtalon in einer Ausbeute von 0,7 g. Durch Umkristallisieren aus Chloroform mit Alkohol bilden sich

rhombenförmige Kristalle vom Schmp. 237°. Sie sind leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther. Auch hier liegt wahrscheinlich Dimorphismus vor, wie beim gewöhnlichen Isochinophtalon, indem nämlich das p-Methyl-Isochinophtalon einerseits rhombenförmige Kristalle bildet, andrerseits in Nadeln auftreten kann.

Durch Erhitzen mit Natronlauge wird es unter Aufspaltung gelöst, indem p-Methylchinolylacetophenon-o-karbonsäure entsteht, die, mit einer Lösung von Diazoniumchlorid versetzt, einen blutroten Niederschlag eines Formazylderivates gibt.



IV.



Reibt man das p-Methyl-Isochinophtalon mit Natriumalkoholat an, so geht es allmählich in das rote Natriumsalz des betreffenden Chinophtalons über, welches, mit viel Wasser erwärmt, dissoziiert, unter Bildung von p-Methyl-Chinophtalon. Dasselbe hat die Farbe des gewöhnlichen Chinophtalons und zeigt den Schmp. 233°. Es ist in Chloroform leicht löslich, in Alkohol und Äther dagegen noch schwerer löslich als Chinophtalon und kristallisiert in Nadeln.

Die Analysen des p-Methyl-Isochinophtalons lieferten folgende Resultate:

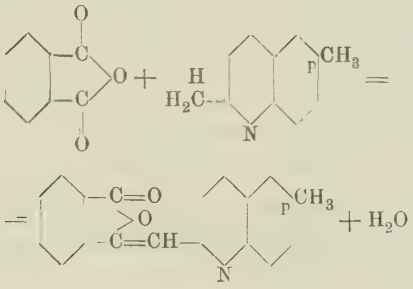
I. 0,1242 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 5,6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 729 mm Barometerstand.

II. 0,1573 g Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 7 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 730 mm Barometerstand.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{19}H_{13}NO_2$:	I.	II.
N = 4,88 %	4,89 %	4,91 %

Das p-Methylchinaldin bildet also, wie aus den soeben beschriebenen Reaktionen hervorgeht, wie das

Chinophtalon selbst mit Phtalsäureanhydrid ein Isoderivat. Seine Bildung kann in folgender Weise veranschaulicht werden:



2. o-Methylchinaldin und Phtalsäureanhydrid.

4,5 g o-Methylchinaldin wurden mit 6 g Phtalsäureanhydrid in der bereits beim p-Methyl-Isochinophtalon beschriebenen Weise in einem Erlenmeyerkolben 4 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in bekannter Weise verarbeitet. Man erhält so eine hellgelbe, kristallinische, pulverige Masse in einer Ausbeute von 0,6 g. Durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol erhält man blafsgelbe, wollig verfilzte Nadeln vom Schmp. 235°. Dies ist die einzige Kristallform, in welcher diese Verbindung erhalten werden konnte, während das Isochinophtalon und p-Methyl-Isochinophtalon nadelförmig und in Rhombenform auftritt. Sie zeigt ganz dieselben Eigenschaften wie die beiden vorher beschriebenen Isophtalone, indem sie sich durch Erhitzen mit Natronlauge aufspalten läfst unter Bildung von o-Methylchinolylacetophenon-o-karbonsäure. Diese Säure gibt mit einer Lösung von Diazoniumchlorid einen blutroten Niederschlag eines Formazylkörpers. Durch Natriumalkoholat wird dieses neue Phtalon gleichfalls

in das rote Natriumsalz des o-Methylchinophtalons übergeführt, woraus man dann in bekannter Weise das betreffende Phtalon erhält vom Schmp. 279° und von der Farbe des gewöhnlichen Chinophtalons.

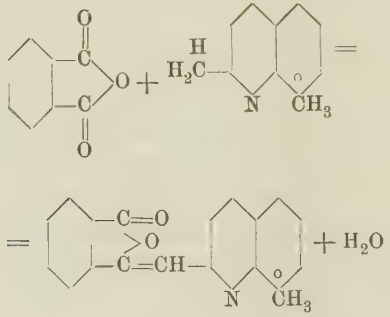
Die Analysen des o-Methyl-Isochinophtalons lieferten folgende Resultate:

I. 0,0988 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 4,4 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 730 mm Barometerstand.

II. 0,1213 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 5,6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Barometerstand.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{19}H_{13}NO_2$:	I.	II.
N = 4,88 %	4,89 %	4,99 %

Auch diese Substanz ist also in der Tat ein Isochinophtalon. Seine Bildung ist folgende:



3. o-p-Dimethylchinaldin und Phtalsäureanhydrid.

10 g o-p-Dimethylchinaldin vom Schmp. 46° wurden mit 12 g Phtalsäureanhydrid in der bekannten Weise in

einem Erlenmeyerkolben zusammengeschmolzen. Durch Anreiben des Inhaltes mit Alkohol, Absaugen und Auswaschen mit Alkohol erhält man so, nachdem man zuvor noch das überschüssige Phtalsäureanhydrid mit Sodalösung entfernt hat, ein gelbes Pulver in einer Ausbeute von 1,5 g. Durch Umkristallisieren aus Chloroform mit Alkohol erhält man schöne, rötlichgelbe Nadeln vom Schmp. 231°.

Dieses neue Phtalon ist ebenfalls durch heifse Natronlauge leicht aufspaltbar unter Bildung der o-p-Dimethylchinolylacetophenon-o-karbonsäure, welche mit einer Lösung von Diazoniumchlorid einen blutroten Niederschlag eines Formazylkörpers gibt.

Durch Natriumalkoholat wird dasselbe analog dem gewöhnlichen Isochinophtalon in das rote Natriumsalz des betreffenden Chinophtalons übergeführt, aus welchem man durch Kochen mit Wasser das o-p-Dimethylchinophtalon als gelbe Nadeln vom Schmp. 290° erhält.

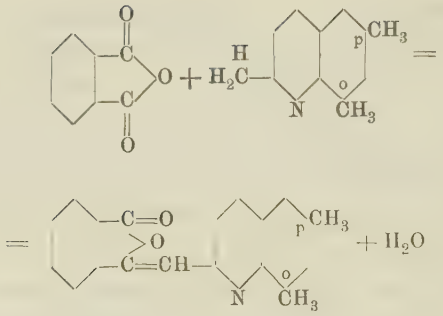
Die Analysen dieses o-p-Dimethyl-Isochinophtalons lieferten folgende Resultate:

I. 0,0731 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 3,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 729 mm Barometerstand.

II. 0,1704 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 7,4 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{20}H_{15}NO_2$:	I.	II.
N = 4,65 %	4,79 %	4,68 %

Die Bildung dieses Isophtalons geht in folgender Weise vor sich:



4. o-p-a-Trimethylchinaldin und Phtalsäureanhydrid.

4 g dieses dreifach methylierten Chinaldins wurden in gleicher Weise mit 5 g Phtalsäureanhydrid erhitzt. Nach der schon früher angegebenen Verarbeitung erhält man aus den angewendeten Mengenverhältnissen 0,6 g Rohausbeute. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man hellgelbe, wollig verfilzte Nadeln vom Schmp. 236°.

Durch Aufspaltung der Verbindung mit Natronlauge erhält man die o-p-a-Trimethylchinolylacetophenon-o-karbonsäure, welche in alkalischer Lösung mit Diazoniumchlorid den charakteristischen roten Niederschlag eines Formazylkörpers gibt.

Mit Natriumalkoholat angerieben, entsteht das rote Natriumsalz des dreifach methylierten Chinophtalons, aus welchem man in bekannter Weise das o-p-a-Trimethylchinophtalon als gelbe Nadeln vom Schmp. 284° erhält.

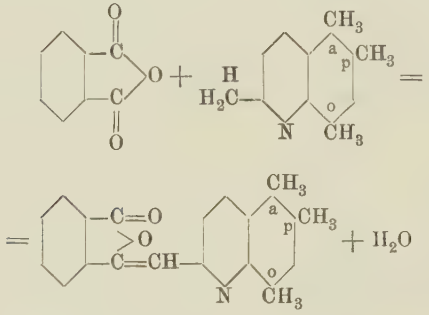
Die Analysen dieses o-p-a-Trimethyl-Isochinophtalons lieferten folgende Resultate:

I. 0,1057 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 4,8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 710 mm Barometerstand.

II. 0,1577 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 7,0 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 710 mm Barometerstand.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{21}H_{17}NO_2$:	I.	II.
N = 4,44 %	4,78 %	4,76 %

Die Bildung dieses Isochinophtalons wird durch folgende Formel veranschaulicht:



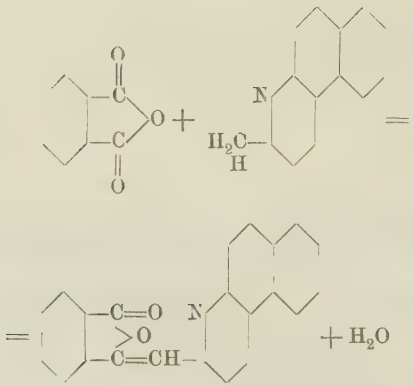
5. β-Naphtochinaldin und Phtalsäureanhydrid.

Die Bildung der Isochinophtalone erstreckt sich auch auf die Gruppe des Naphtalins. Werden molekulare Mengen von Phtalsäureanhydrid und β-Naphtochinaldin auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen, so erhält man eine hellbraune Schmelze, die, in der bekannten Weise verarbeitet, ein hellgelbes Rohprodukt liefert, das durch Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol blafsgelbe Nadeln mit einem Stich ins Grünliche vom Schmp. 273° darstellt. Erhitzt man diese Substanz mit Natronlauge, so löst sie sich mit gelber Farbe unter Bildung der β-Naphtochinolylacetophenon-o-karbonsäure. Letztere gibt nach dem Abkühlen mit einer Lösung von

Diazoniumchlorid einen blutroten Niederschlag eines Formazylkörpers.

Reibt man das neue Naphtochinophtalon mit Natriumalkoholat unter gelindem Erwärmen an, so geht es allmählich in das rote Natriumsalz des betreffenden Chinophtalons über, welches mit viel Wasser erwärmt, dissoziiert, unter Bildung von β-Naphtochinophtalon. Dasselbe hat die gelbe Farbe des gewöhnlichen Chinophtalons und schmilzt bei 326°. Auch dieses Phtalon ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther und kristallisiert in Nadeln. Es ist also auch β-Naphtochinaldin imstande, mit Phtalsäureanhydrid ein Isophtalon zu bilden.

Seine Entstehung veranschaulicht folgende Formel:



Tabellarische Übersicht der Schmelzpunkte der Phtalone und Iso-Phtalone.

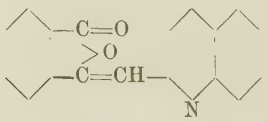
Chinaldine	Sdp.	Schmp.	Iso-Chinophtalone	Schmp.	Chinophtalone	Schmp.
Chinaldin	247°	—	Iso-Chinophtalon (Rhomben und Nadeln)	187°	Chinophtalon (Nadeln)	241°
o-Methylchinaldin	252°	—	o-Methylisochinophtalon (Nadeln)	235°	o-Methylchinophtalon (Nadeln)	279°
p-Methylchinaldin	—	60°	p-Methylisochinophtalon (Rhomben und Nadeln)	237°	p-Methylchinophtalon (Nadeln)	233°
o-p-Dimethylchinaldin	—	46°	o-p-Dimethylisochinophtalon (Nadeln)	231°	o-p-Dimethylchinophtalon (Nadeln)	290°
o-p-a-Trimethylchinaldin	297°	—	o-p-a-Trimethylisochinophtalon (Nadeln)	236°	o-p-a-Trimethylchinophtalon (Nadeln)	284°
β-Naphtochinaldin	—	83°	β-Naphto-Isochinophtalon (Nadeln)	273°	β-Naphtochinophtalon (Nadeln)	326°

IV. Teil.

Über β-Chinophtalin.

Es existieren bekanntlich zwei isomere Chinophtaline. Das aus dem Chinophtalon durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak erhaltene nannten A. Eibner und O. Lange [1]) das α-Chinophtalin, das aus Phtalimid und Chinaldin dargestellte nannten sie β-Chinophtalin. Die Existenz dieser zwei isomeren Ammoniakderivate konnte man zu einer Zeit, als nur ein Chinophtalon bekannt war, notwendigerweise nicht anders als zu Gunsten der asymmetrischen Formel des Chinophtalons auffassen, wie dies denn auch A. Eibner und O. Lange taten.

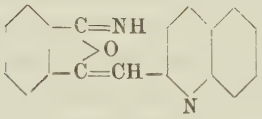
Von einem Chinophtalon von der Formel



konnten sich zwei isomere Ammoniakderivate (Chinophtaline) ableiten, indem einmal ein Keto-, das andere-

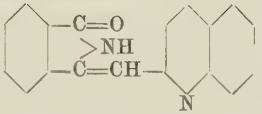
1) Ann. d. Chem. 315, 328 (1901).

mal das Anhydrosauerstoffatom durch (NH) ersetzt wurde. Man hatte also:



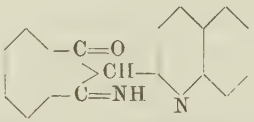
α-Chinophtalin

und



β-Chinophtalin

Nachdem jetzt für das Chinophtalon sich die symmetrische Formel als richtig herausgestellt hat, mufs natürlich die des α-Chinophtalins abgeändert werden in:



Die des β-Chinophtalins bleibt dagegen bestehen; denn aus dem längst als symmetrisch erkannten Phtalimid kann mit Chinaldin kein anderes Derivat entstehen als ein asymmetrisches. Es ist dieses β-Chinophtalin also als das Ammoniakderivat des Isochinophtalons aufzufassen, während das α-Chinophtalin das Ammoniakderivat des Chinophtalons selbst ist.

Man kann also heutzutage über die Konstitution des β-Chinophtalins nicht mehr im Zweifel sein. Mir war es jedoch aus mehreren Gründen wünschenswert, zu erfahren, ob sein Verhalten gegen Brom sehr wesentlich verschieden von dem des Isochinophtalons sei. Diesem Zwecke dienen die folgenden Versuche:

1. Darstellung von β-Chinophtalin.

Ich folgte hier genau der Vorschrift von A. Eibner und O. Lange[1]). Ein Molekulargewicht Chinaldin

1) Ann. d. Chem. **315**, 350 (1901).

(20 g) wird mit dem gleichen Gewicht von frisch geschmolzenem und fein pulverisiertem Chlorzink innig gemengt und in einem tiefen Porzellantiegel im Ölbade bei ca. 130° zusammengeschmolzen. In die geschmolzene Masse wird nun ein Molekulargewicht Phtalimid (20,5 g) unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen eingetragen und dabei dafür gesorgt, dafs die Temperatur 160—180° nicht überschritten wird. Auf diese Weise erreicht man, dafs der Ammoniakaustritt verhindert wird und die grünliche Schmelze nicht weiter nachdunkelt. Sie wurde nach dem Erkalten möglichst fein pulverisiert und bei 100° in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei man unter Chlorwasserstoffentwicklung eine rotgelbe Lösung erhält. Diese Flüssigkeit scheidet, in viel Wasser gegossen, sofort grofse Mengen gelber Flocken aus, welche aus dem schwefelsauren Salz des β-Chinophtalins bestehen. Um die freie Base zu erhalten, wird dieses Salz mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Durch Absaugen und Trocknen erhält man das β-Chinophtalin als gelbe krümelige Masse in einer Ausbeute von 10 g. Löst man dieses Rohprodukt in Chloroform und versetzt mit Äther, so erhält man schöne gelbe, prismatische Kristalle des reinen β-Chinophtalins vom Schmp. 213°.

Sehr bemerkenswert ist folgende Reaktion des β-Chinophtalins: Wenn man dasselbe in Benzol löst und die v. Baeyer'sche Reaktion ausführt, indem man mit Kaliumpermanganat und Soda schüttelt, so wird allmählich die Permanganatlösung entfärbt unter Ausscheidung von Braunstein. Es ist dies ein Beweis dafür, dafs das β-Chinophtalin ebenso wie das Isochinophtalon doppelte Bindungen enthält.

2. Bromierung des β-Chinophtalins.

Versetzt man eine Auflösung von 2 g β-Chinophtalin in 50 g Chloroform tropfenweise unter Umschütteln mit

1 g Brom in 20 g Chloroform, so bemerkt man schon nach Zugabe einer geringen Menge der Bromlösung die Ausscheidung eines dunkelziegelroten Niederschlages, der sich bei weiterem Zufügen von Brom noch vermehrt. Dieser rote Niederschlag wurde zuerst mit wässeriger schwefliger Säure digeriert, dann abgegossen und hierauf mit Ammoniak angerieben. Hiedurch nahm er eine hellere Farbe an, die schliefslich durch Umkristallisieren aus Chloroform in eine hellgelbe überging. Getrocknet zeigte dieser Körper den Schmp. 213°, war also zurückgebildetes Chinophtalin, was sich auch aus den anderen Eigenschaften ergab. Der ziegelrote Niederschlag war daher nur ein Perbromid.

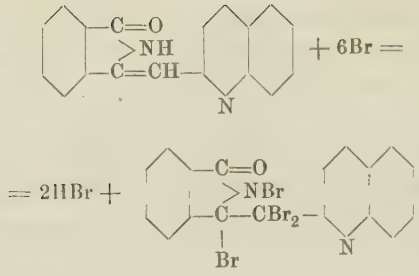
Das Filtrat von diesem roten Bromprodukt ist hellgelb gefärbt und scheidet nach einiger Zeit weifse bis blafsgelbe feine Kristalle aus. Durch Waschen mit Alkohol von den Verunreinigungen befreit und nochmals aus Chloroform umkristallisiert, stellt dieses Bromderivat ein weifses, mit einem Stich ins Gelbliche, in Prismen kristallisierendes Produkt dar, welches bei 78° schmilzt und gegen 90° anfängt, sich zu zersetzen unter Bildung von rotbraunen Dämpfen von Brom. Bei längerem Liegen erleidet dieses Bromderivat eine geringe Zersetzung, indem es nach und nach eine gelbe Farbe annimmt.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1477 g Substanz gaben 0,1876 g AgBr.
II. 0,2226 g Substanz gaben 0,2830 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{18}H_{10}N_2OBr_4$:	I.	II.
Br = 54,24 %	54,05 %	54,01 %

Wie die Analyse zeigt, enthält das Bromderivat vier Bromatome. Seine Entstehung läfst sich in folgender Weise veranschaulichen:



Bemerkenswert ist folgendes Verhalten des Tetrabromproduktes von β-Chinophtalin. Wird es mit wässerigem Ammoniak erhitzt, so verliert es einen Teil des Broms, indem es sich aufbläht und rötliche Farbe annimmt. Nach dem Abgiefsen der ammoniakalischen Lösung und Kochen mit Natronlauge unter Zugabe von Alkohol erhält man eine gelbrote Lösung, welche nach dem Wegkochen von Alkohol und darauffolgendem Abkühlen mit Diazoniumchlorid den charakteristischen roten Niederschlag eines Formazylkörpers bildet. Es wurde also mit Natronlauge alles Brom eliminiert unter Bildung der schon früher charakterisierten Chinolylacetophenono-karbonsäure.

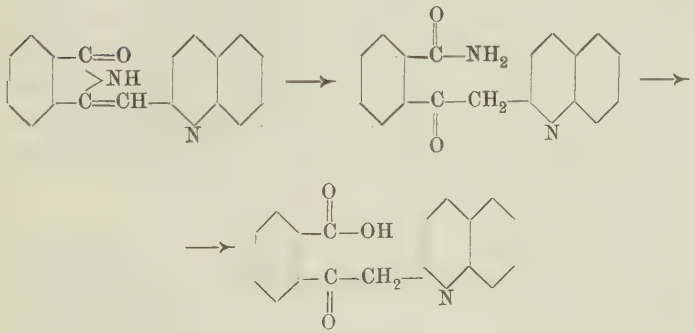
Die gleiche Aufspaltung erzielt man beim Erwärmen mit wässeriger Natronlauge direkt.

Diese Tatsache ist natürlich ebenso ein Beweis für die asymmetrische Konstitution des β-Chinophtalins wie die gleiche Reaktion beim Isochinophtalon für dieses.[1])

1) Vgl. Seite 26.

Anhang.

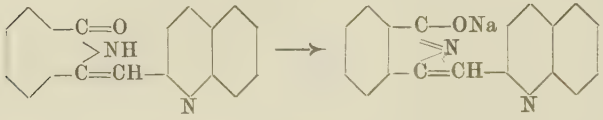
Versuche der Aufspaltung des β-Chinophtalins, ähnlich jener des Isochinophtalons, zeigen, dafs das β-Chinophtalin beim Kochen mit wässerigem und alkoholischem Alkali unverändert bleibt und dafs es beim Schmelzen mit Kali auseinandergeht. Man erhält also keine Ketonsäure oder deren Amid nach der Formel:



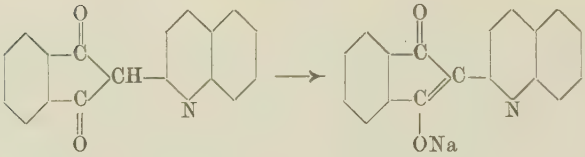
da der Phtalimidring fester ist als der Ring des Phtalsäureanhydrides.

β-Chinophtalin bildet mit konzentrierten Alkalien rote Alkalisalze, die mit Wasser dissoziieren. Es gibt auch, wie A. Eibner und O. Lange gefunden haben,

ein Silbersalz. Die Bildung dieser Salze dürfte nach Hantzsch[1]) so vor sich gehen:



Das Chinophtalon-Alkalisalz ist so zusammengesetzt:



Hantzsch bezeichnet nämlich an sich indifferente oder kaum saure, Sauerstoff und Wasserstoff enthaltende Stoffe, welche im Gegensatz zu echten Säuren nicht direkt salzbildend sind, sondern durch Basen unter Atomverschiebung in Salze echter Säuren umgewandelt werden, als Pseudosäuren. Eine Pseudosäure ist also der Konstitution nach verschieden von den aus ihr indirekt ableitbaren Salzen.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

I. Teil: Das Chinophtalon bildet ein Monophenylhydrazon, welches man aus dem Anilderivat erhält.

II. Teil: 1. Das Isochinophtalon läfst sich mit wässerigen Alkalien zu einer Ketonsäure aufspalten. Der Vorgang ist analog dem der

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3066 (1899).

Aufspaltung des Benzalphtalides zu Desoxybenzoin-o-karbonsäure und beweist die asymmetrische Konstitution des Isochinophtalons auf direktem Wege, während die Umwandlung in Chinophtalon mit Alkoholat der indirekte Beweis hiefür ist.

2. Die Reaktion des Isochinophtalons mit Permanganat und Soda beweist direkt seine asymmetrische Konstitution.
3. Das Isochinophtalon bildet ein Monobromderivat, das sich noch leichter in Isochinophtalon zurückverwandeln läfst als das Monobromderivat des Chinophtalons in dieses. Diese Tatsache widerspricht nicht der asymmetrischen Struktur des Isochinophtalons, sie beweist nur, dafs die Doppelbindung desselben gegen Brom inaktiv ist.

III. Teil: Die Bildung von Isochinophtalonen ist eine allgemeine Reaktion, welche auch die Homologen des Chinaldins geben, ebenso die Umwandlung in Phtalone und die Aufspaltung mit wässerigen Alkalien. Die Bildung von Formazylverbindungen aus den betreffenden substituierten Acetophenon-o-karbonsäuren ist eine allgemeine **Erkennungsreaktion** auf Isophtalone.

IV. Teil: Das β-Chinophtalin kann wegen seiner Herkunft nur asymmetrisch sein. Direkte Beweise sind die Reaktion mit Permanganat und Soda und das Verhalten gegen Brom: Bildung eines fast farblosen Tetrabromderivates.